

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2001 年 1 月 4 日 (04.01.2001)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 01/00540 A1

- (51) 国際特許分類: C04B 35/195
- (21) 国際出願番号: PCT/JP00/03566
- (22) 国際出願日: 2000 年 6 月 1 日 (01.06.2000)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願平11/183109 1999 年 6 月 29 日 (29.06.1999) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 新日本製鐵株式会社 (NIPPON STEEL CORPORATION) [JP/JP]; 〒100-8071 東京都千代田区大手町二丁目6番3号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 菅原 潤 (SUGAWARA, Jun) [JP/JP]. 森田英彦 (MORITA, Hidehiko)
- (74) 代理人: 八田幹雄, 外 (HATTA, Mikio et al.); 〒102-0084 東京都千代田区二番町11番地9 ダイアパレス二番町 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (国内): KR, US.
- (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).
- 添付公開書類:  
— 国際調査報告書
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: BLACK CERAMIC SINTER WITH LOW THERMAL EXPANSION AND HIGH SPECIFIC RIGIDITY AND PROCESS FOR PRODUCING THE SAME

(54) 発明の名称: 黒色低熱膨張高比剛性セラミックス焼結体およびその製造方法

(57) Abstract: A black ceramic sinter which has extremely low thermal expansion and high rigidity and high specific rigidity at room temperature; and a process for producing the sinter. The sinter is characterized by having a chemical composition which comprises 8.0 to 17.2 wt.% MgO, 22.0 to 38.0 wt.% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 49.5 to 65.0 wt.% SiO<sub>2</sub>, 0.1 to 2 wt.% one or more transition elements in terms of oxide amount, and 0 to 2.5 wt.% Li<sub>2</sub>O and in which the proportions by weight of components satisfy the relationships (SiO<sub>2</sub> - 8xLi<sub>2</sub>O) / MgO ≥ 3.0 and (SiO<sub>2</sub> - 8xLi<sub>2</sub>O) / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ≥ 1.2. The process is characterized in that the sinter is produced through sintering conducted in a non-oxidizing gas atmosphere at 1,200 to 1,500°C.

[続葉有]

WO 01/00540 A1

PCT GAZETTE



---

(57) 要約:

本発明は、黒色の色調を持ち、室温で非常に低熱膨張かつ剛性及び比剛性の高い黒色低熱膨張高比剛性セラミックス焼結体及びその製造方法を提供する。本発明の黒色低熱膨張高比剛性セラミックス焼結体は、化学組成が $\text{MgO}$  : 8.0 ~ 17.2 質量%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  : 22.0 ~ 38.0 質量%、 $\text{SiO}_2$  : 49.5 ~ 65.0 質量%、遷移元素の1種又は2種以上 : 酸化物換算で合計0.1 ~ 2 質量%、 $\text{Li}_2\text{O}$  : 0 ~ 2.5 質量%の範囲内にあり、化学組成の質量比が $(\text{SiO}_2 - 8 \times \text{Li}_2\text{O}) / \text{MgO} \geq 3.0$ 、 $(\text{SiO}_2 - 8 \times \text{Li}_2\text{O}) / \text{Al}_2\text{O}_3 \geq 1.2$ であることを特徴とするものである。本発明の黒色低熱膨張高比剛性セラミックス焼結体の製造方法は、焼結体の焼結条件が、非酸化性ガス雰囲気中で1200 ~ 1500℃の範囲で焼結することを特徴とするものである。

## 明 細 書

## 黒色低熱膨張高比剛性セラミックス焼結体およびその製造方法

5

## 技術分野

本発明は、黒色の色調を持ち、室温で非常に低熱膨張かつ剛性及び比剛性の高い黒色低熱膨張高比剛性セラミックス焼結体およびその製造方法に関する。より詳しくは、雰囲気温度の変動や装置自身の発熱等によって生じる装置の熱変形および不要な光の反射（乱反射を含む）や透過を嫌う半導体や磁気ヘッド等の製造装置（露光機、加工機、組み立て装置等）や測定装置などの部材に使用される黒色低熱膨張高比剛性セラミックス焼結体およびその製造方法に関するものである。

## 15 背景技術

近來、半導体の高集積化や磁気ヘッドの微細化等により、これら半導体や磁気ヘッド等の製造装置（露光機、加工機、組み立て装置等）や測定装置、測定原器、反射鏡等には高い寸法精度や高剛性が求められてきている。これらの装置は、また寸法精度の安定性も重要になってきており、雰囲気温度の変動や装置自身の発熱等によって生じる装置の熱変形を防止することは重要な課題となっており、非常に低熱膨張で剛性及び比剛性（ヤング率／比重）の高い材料が、これら装置の部材として要求されるようになってきている。

また、上記の各種装置においては、レーザー、紫外線、可視光等の光を露光しあるいは測定する目的の装置が多く、このような装置に用いられる部材は、不要な光の反射（乱反射を含む）や透過を嫌う場合が多く、

25

光の反射や透過が少ない黒色材料が必要とされる場合が多い。

従来から知られている低熱膨張材料としては、金属ではインバー合金（Fe-Ni系）やスーパーインバー合金（Fe-Ni-Co系）、セラミックスではゼロジュアーガラス、石英ガラス（SiO<sub>2</sub>）、酸化チタン含有石英ガラス（SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>）などの低熱膨張ガラス、更にチタン酸アルミニウム（TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>）、コーディエライト（MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>）系焼結体及びガラス、リチウム・アルミノ・シリケート（Li<sub>2</sub>O-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>）系焼結体及びガラス等が知られている。

- 10 低熱膨張金属のスーパーインバー合金は、室温での熱膨張係数は0.13×10<sup>-6</sup>/°Cと低い、比重が8.2g/cm<sup>3</sup>と大きく、ヤング率も125GPaとあまり高くない。このため比剛性は15GPa・cm<sup>3</sup>/g程度と非常に低く機械的な安定性に劣る。ここでいう比剛性とはヤング率（E）を比重（ρ）で割った値である（比剛性=E/ρ）。
- 15 また、この合金の表面を黒色化するには、表層への黒色Crメッキ等の表面コートを用いる方法しかなく、表面コートを行なうと低熱膨張性及び精密加工性に悪影響を及ぼすという問題が生じる。

石英ガラスは、熱膨張係数が0.48×10<sup>-6</sup>/°Cと低い、比剛性は33GPa・cm<sup>3</sup>/g程度と十分ではなく、また色調も透明である。

20 ゼロジュアーガラスは測定原器等の用途に広く使用されており、室温での熱膨張係数は0.02×10<sup>-6</sup>/°Cと十分に低い、色調は透明であり、また製造上複雑な形状の製品や大型形状の製品はその成形が難しい。また、その比剛性及びヤング率はそれぞれ35.6GPa・cm<sup>3</sup>/g、90GPa程度であり、本発明が目的とする用途に用いるには十分なものではない。

25

チタン酸アルミニウムについては、熱膨張係数が $-0.068 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ と低熱膨張係数の焼結体が知られている（「ファインセラミックスカタログ集（1987）」140頁）が、吸水率が1.59%と高く、本発明が目的とする用途に用いるには緻密性が不足し、また黒色の色調を有する焼結体も知られていない。

リチウム・アルミノ・シリケート系焼結体及びガラスは、熱膨張係数は $-5 \sim 1 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ と小さいが、比剛性は $33 \text{ GPa} \cdot \text{cm}^3/\text{g}$ 以下と高くはないため機械的安定性が十分ではなく、またその色調は白色系が主体で黒色色調は得られていない。

10 特開昭61-72679号公報においては、化学組成を $\text{Li}_2\text{O} : 0.3 \sim 5.5$ 質量%、 $\text{MgO} : 4.1 \sim 16.4$ 質量%、 $\text{Al}_2\text{O}_3 : 20.7 \sim 42.8$ 質量%、 $\text{SiO}_2 : 46.3 \sim 70.1$ 質量%より主としてなり、結晶相の主成分がコーディエライト30質量%以上、 $\beta$ -スポージュールメン5質量%以上からなり、 $20^{\circ}\text{C} \sim 800^{\circ}\text{C}$ の温度範囲  
15 での熱膨張係数が $2.0 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ である低熱膨張セラミックス焼結体が開示されている。しかし、この公報には該焼結体の色調については何も記載されておらず、また該公報に記載の方法で製造した焼結体の色調が黒色にならない点が確認されている（後述の実施例における第1表の比較例No. 22を参照のこと）。

20 特開平10-53460号公報には $\text{Li}_2\text{O} : 1.5 \sim 6.5$ 質量%、 $\text{MgO} : 1.0 \sim 10$ 質量%、 $\text{Al}_2\text{O}_3 : 14 \sim 30$ 質量%、 $\text{SiO}_2 : 58 \sim 83$ 質量%よりなり、結晶相としてベタライト、スポージュールメン、コーディエライトを共存させた緻密なセラミックスが報告されており、耐熱衝撃に優れることが開示されている。しかし、この公報に  
25 おいても該セラミックスの色調については全く記載されておらず、また該公報に記載の方法で製造した焼結体の色調が黒色にならない点が確認

されている（後述の実施例における第1表の比較例No. 23を参照のこと）。

「セラミックス」Vol. 18 (1983) No. 5には、陶磁器の彩用に用いられる黒色顔料として、Co-Cr-Fe系のスピネル、Co-Mn-Fe系スピネル、Co-Mn-Cr-Fe系スピネル、Co-Ni-Cr-Fe系スピネル、Co-Ni-Mn-Cr-Fe系スピネル等が紹介され、また灰色顔料として、SiO<sub>2</sub>にSbが固溶したもの、ZrSiO<sub>4</sub>にCo、Niが固溶したものが紹介されている。しかし、これら顔料は陶磁器表面の彩中の発色現象を利用するものであって、  
10 焼結体自身を内部まで黒色化するものではない。また、低熱膨張のセラミックス表面に上記彩を使用しようとする、セラミックスと彩との熱膨張差のために彩にき裂が発生してしまうため、彩の使用は困難である。

黒色のセラミックスとして、炭化珪素焼結体が市販されており、また特開平8-310860号公報には黒色ジルコニアセラミックス焼結体が開示されており、また特開平4-50160号公報には高剛性黒色アルミナ焼結体の製造方法が、特開平6-172034号公報には黒色窒化珪素質焼結体がそれぞれ開示されている。これら焼結体は黒色ではあるが、室温での熱膨張係数はそれぞれ、炭化珪素で $2.3 \times 10^{-6}$  /°C、ジルコニアで $7 \times 10^{-6}$  /°C、アルミナで $5.3 \times 10^{-6}$  /°C、  
20 窒化珪素で $1.3 \times 10^{-6}$  /°C程度であり、本発明が目的としている低熱膨張係数を実現することはできていない。

なお、本発明において、室温とは20°C～25°Cの温度範囲をいい、本明細書において室温とはすべてこの温度範囲を示すものである。

特公昭57-29436号公報には、コーディエライト焼結体を緻密化するために遷移元素酸化物としてZn、V、Nb、Cr、Mo、Wを  
25 添加する技術が記載されている。しかし、得られた焼結体の熱膨張係数

は  $0.96 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$  とあまり低くなく、また吸水率が 4.6% であって十分に緻密化されていないため剛性も高くはない。更に色調については全く触れられていない。

また最近、特開平 11-343168 号公報には、コーゼライトを  
5 80 質量%以上含むセラミックスにカーボンを 0.1~2.0 質量%含有させることにより黒色化する技術が開示されている。

この公報に記載の発明は、カーボンを含有することを特徴とするもので、カーボンを含有する必要がない本発明とは異なる。

また、カーボンを焼結体中に含有すると、前記公報にも記載されている  
10 るように熱膨張係数が高くなるという問題があり、また弾性率が下がるなどの機械的性質にも悪影響を与え、また焼成においては肉厚や大型の製品が焼成しづらくなるなど、製品形状への制約がでてきてしまうのでカーボンを含有することは好ましくない。

以上述べたように、カーボン非含有で黒色、かつ低熱膨張で、しかも  
15 構造材料として使用可能な程度に大きな剛性及び比剛性を有するような材料は現在まで知られていなかった。

本発明は、黒色の色調を持ち、室温で非常に低熱膨張かつ剛性及び比剛性の高い黒色低熱膨張セラミックス焼結体及びその製造方法を提供することをの目的とする。

20

#### 発明の開示

即ち、本発明の要旨とするところは以下のとおりである。

(1) 室温における熱膨張係数の絶対値が  $0.6 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$  以下、弾性率（ヤング率）が 100 GPa 以上、比剛性（ヤング率／比重）が 40 GPa・cm<sup>3</sup>/g 以上であり、その焼結体の色調が黒色であることを特徴とする黒色低熱膨張高比剛性セラミックス焼結体。  
25

(2) 化学組成が  $MgO : 8.0 \sim 17.2$  質量%、 $Al_2O_3 : 22.0 \sim 38.0$  質量%、 $SiO_2 : 49.5 \sim 65.0$  質量%、遷移元素の1種又は2種以上：酸化物換算で合計  $0.1 \sim 2$  質量%、 $Li_2O : 0 \sim 2.5$  質量%の範囲内にあり、化学組成の質量比が  $(SiO_2 - 8 \times Li_2O) / MgO \geq 3.0$ 、 $(SiO_2 - 8 \times Li_2O) / Al_2O_3 \geq 1.2$  であることを特徴とする黒色低熱膨張高比剛性セラミックス焼結体。

(3) 室温における熱膨張係数の絶対値が  $0.6 \times 10^{-6} / ^\circ C$  以下、弾性率（ヤング率）が  $100 GPa$  以上、比剛性（ヤング率／比重）が  $40 GPa \cdot cm^3 / g$  以上であり、その焼結体の色調が黒色であることを特徴とする上記（2）に記載の黒色低熱膨張高比剛性セラミックス焼結体。

(4) 焼結体の全反射率が、光波長  $200 \sim 950 nm$  の範囲において  $17\%$  以下であることを特徴とする上記（1）乃至（3）のいずれか1つに記載の黒色低熱膨張高比剛性セラミックス焼結体。

(5) 焼結体の見掛け気孔率が  $2\%$  以下であることを特徴とする上記（1）乃至（4）のいずれか1つに記載の黒色低熱膨張高比剛性セラミックス焼結体。

(6) 焼結体の結晶相の  $80$  体積%以上がコーディエライト質の結晶相であることを特徴とする上記（1）乃至（5）のいずれか1つに記載の黒色低熱膨張高比剛性セラミックス焼結体。

(7) 室温における熱膨張係数の絶対値が  $0.3 \times 10^{-6} / ^\circ C$  以下であることを特徴とする上記（1）、（3）乃至（6）のいずれか1つに記載の黒色低熱膨張高比剛性セラミックス焼結体。

(8) 弾性率が  $120 GPa$  以上、比剛性が  $50 GPa \cdot cm^3 / g$  以上であることを特徴とする上記（1）、（3）乃至（7）のいずれ



か 1 つに記載の黒色低熱膨張高比剛性セラミックス焼結体。

( 9 ) 化学組成の質量比が  $(\text{SiO}_2 - 8 \times \text{Li}_2\text{O}) / \text{MgO} \geq 3.65$ 、 $(\text{SiO}_2 - 8 \times \text{Li}_2\text{O}) / \text{Al}_2\text{O}_3 \geq 1.3$ であることを特徴とする上記 ( 2 ) 乃至 ( 8 ) のいずれか 1 つに記載の黒色低熱膨張高比剛性セラミックス焼結体。

( 1 0 ) 焼結体の焼結条件が、非酸化性ガス雰囲気で  $1200 \sim 1500^\circ\text{C}$  の範囲で焼結することを特徴とする黒色低熱膨張高比剛性セラミックス焼結体の製造方法。

( 1 1 ) 焼結体の焼結条件が、非酸化性ガス雰囲気で  $1200 \sim 1500^\circ\text{C}$  の範囲で焼結することを特徴とする上記 ( 2 ) 乃至 ( 9 ) のいずれか 1 つに記載の黒色低熱膨張高比剛性セラミックス焼結体の製造方法。

( 1 2 ) 非酸化性ガスが、アルゴン、ヘリウム、窒素、水素うちの 1 種又は 2 種以上のガスであることを特徴とする上記 ( 1 0 ) または ( 1 1 ) に記載の黒色低熱膨張高比剛性セラミックス焼結体の製造方法。

( 1 3 ) 原料粉末として、コーディエライト質粉末、タルク、マグネシアスピネル、マグネシア、水酸化マグネシウム、炭酸マグネシウム、 $\text{Li}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ 系粉末 (ベタライト、スボージュメン、ユークリプタイト)、水酸化リチウム、炭酸リチウム、アルミナ粉末、シリカ粉末、カオリン粉末、ムライト粉末の 1 種又は 2 種以上を使用することを特徴とする上記 ( 1 0 ) 乃至 ( 1 2 ) のいずれか 1 つに記載の黒色低熱膨張高比剛性セラミックス焼結体の製造方法。

( 1 4 )  $\text{MgO}$  源の原料として、 $\text{MgO}$  成分の 70 質量%以上を電融コーディエライト粉末、合成コーディエライト粉末、タルク粉末の 1 種又は 2 種以上により供給することを特徴とする上記 ( 1 3 ) に記載の黒色低熱膨張高比剛性セラミックス焼結体の製造方法。

(15) 焼結方法が、ホットプレス法、HIP法、ガス圧焼結法、常圧焼結法のいずれかであることを特徴とする上記(10)乃至(14)のいずれか1つに記載の黒色低熱膨張高比剛性セラミックス焼結体の製造方法。

5 本発明の焼結体は、化学組成の主成分を $MgO : 8.0 \sim 17.2$ 質量%、 $Al_2O_3 : 22.0 \sim 38.0$ 質量%、 $SiO_2 : 49.5 \sim 65.0$ 質量%とし、これによって結晶組成を主にコーディエライト質結晶相とすることによって本発明が目的とする室温での低熱膨張係数及び高比剛性を確保することができる。

10 本発明のように室温での低熱膨張係数の確保を目的とする場合、 $Li_2O$ は必須成分とはならない。一方、 $Li_2O$ を含有することによって焼結性が向上し、緻密な焼結体を得られやすくなり、また焼結体中の反応(物質移動)を比較的低温から活性化することにより、黒色化がより低温から始まり、最終的に得られる焼結体により黒色化するという効果  
15 を得ることができる。

本発明の焼結体はまた、遷移元素の1種又は2種以上を酸化物換算で合計 $0.1 \sim 2$ 質量%含有し、化学組成の質量比を $X = (SiO_2 - 8 \times Li_2O) / MgO \geq 3.0$ 、 $Y = (SiO_2 - 8 \times Li_2O) / Al_2O_3 \geq 1.2$ とし、非酸化性ガス雰囲気で $1200 \sim 1500^\circ C$ の範囲で焼結することにより、本発明が目的とする黒色色調を得ることが  
20 できる。

#### 発明を実施するための最良の形態

焼結体が黒色色調か否かを定量的に測定する方法としては、色差計により色差によって表現する方法、あるいはJIS K 7105に規定する全反射率を用いる方法を採用することができる。本発明の焼結体を適  
25

用する用途においては、乱反射を含む光の反射を嫌う用途であり、全反射率を用いて評価するのが最も適している。全反射率とは、正反射成分と拡散反射成分とを、球状の積分球を使用して合わせて測定したものである。ここでは J I S K 7 1 0 5 に従って測定した。

- 5 通常、レーザー光や紫外線を使用する装置に使用する部材で、黒色色調を必要とする部材においては、ブラッククロームメッキ処理品やブラックアルマイト処理品が使用される。これらの処理品の全反射率は、ブラッククロームメッキ処理品では光波長 2 0 0 ~ 9 5 0 n m において 5 ~ 7 %、ブラックアルマイト処理品では光波長 2 0 0 ~ 6 5 0 n m にお
- 10 いて 6 ~ 8 %、7 0 0 ~ 9 5 0 n m では 1 0 ~ 6 0 % となる。全反射率は低ければ低いほど光の反射を防止するので好ましいが、一般的に光波長 2 0 0 ~ 9 5 0 n m の範囲で全反射率が 1 7 % 以下であれば、上記光の反射を嫌う装置の部材においても実用上問題なく用いることができる。全反射率は 1 2 % 以下であればより好ましい結果を得ることができる。
- 15 本発明においては、本発明が目的とする黒色色調の焼結体を得るために、着色補助剤として焼結体中に遷移元素の 1 種又は 2 種以上を酸化物換算で合計 0 . 1 ~ 2 質量% 含有し、化学組成の質量比を  $X = (SiO_2 - 8 \times Li_2O) / MgO \geq 3.0$ 、 $Y = (SiO_2 - 8 \times Li_2O) / Al_2O_3 \geq 1.2$  とし、非酸化性ガス雰囲気で 1 2 0 0 ~ 1 5 0
- 20 0 °C の範囲で焼結することを特徴とする。これにより、焼結体の全反射率を本発明範囲内とすることができる。

- 着色補助剤としての遷移元素は、酸化物換算の含有量が合計 0 . 1 質量% 以下では十分な黒色色調を得ることができない。また、2 質量% 以上では焼結体中に低融点の化合物が生成され、発泡現象や密度、剛性の
- 25 低下等をもたらすので好ましくない。遷移元素の酸化物換算含有量は 0 . 3 ~ 1 質量% がより好ましく、この範囲の含有量とすることにより十分

な黒色度をもち、しかも緻密で剛性の高い焼結体を得ることができる。

本発明で用いる遷移元素としては、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu等の遷移（金属）元素が最も優れている。

焼結体主成分の $MgO-Al_2O_3-SiO_2$ の質量組成比において、  
5  $SiO_2$ の量が少なくなると黒色発色が薄くなる。また、含有する $Li_2O$ は、焼結途中では $Li_2O-Al_2O_3-SiO_2$ 焼結体として一部の $SiO_2$ を固定するため、その分の $SiO_2$ 量は差し引いて考える必要があり、実験的には差し引くべき $SiO_2$ 量は $8 \times Li_2O$ 程度と考えられる。そのため、本発明においては黒色発色を得るために化学組成  
10 の質量比を $X = (SiO_2 - 8 \times Li_2O) / MgO \geq 3.0$ 、 $Y = (SiO_2 - 8 \times Li_2O) / Al_2O_3 \geq 1.2$ の組成比にする必要がある。より好ましくは、 $X = (SiO_2 - 8 \times Li_2O) / MgO \geq 3.65$ 、 $Y = (SiO_2 - 8 \times Li_2O) / Al_2O_3 \geq 1.3$ とする。 $SiO_2$ の組成比を上記のように確保することによって十分な黒色色調が  
15 得られる理由は十分に明らかではないが、結晶中での $Si-O$ 結合中の酸素欠陥の状況が何らかの要因になっているものと推定される。

黒色色調を得るためには焼結体の焼結雰囲気及び焼結温度が重要であり、通常の焼結で採用されているような空気中の焼成では薄灰色系や青色系等の着色しか得られない。本発明のように非酸化性雰囲気において  
20  $1200 \sim 1500^\circ C$ の温度で焼結することによりはじめて黒色色調の焼結体を得ることができる。このような雰囲気、温度で黒色色調が得られる理由についても、上記と同様に酸素欠陥が何らかの要因になっているものと考えられる。

焼成雰囲気としては、アルゴン、ヘリウム、窒素、水素等の非酸化性  
25 ガスを用いることができる。また、アルゴン等の不活性ガス中に一部水素ガスを混入して還元焼成を行なってもよく、これにより黒色化をより

向上することができる。

焼成温度については、1200℃未満では十分緻密な焼結体を得られにくく、また焼結体が緻密化したとしても色調の黒色化が十分には進まない。また、1500℃を超える焼成温度では焼結体の結晶相の溶融が発生し、焼結体が溶融したり膨れが発生して正常な焼結体を得ることができない。焼成温度としては1275℃～1450℃の範囲とすることがより好ましい。

本発明の焼結体の熱膨張係数については、最近の高集積半導体や微細化磁気ヘッド等の製造装置に必要な寸法精度と安定性を維持する必要上、室温における熱膨張係数の絶対値が $0.6 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以下であることが必要である。更により高精度の熱安定性を要求される精密部材においてはゼロ膨張に近い熱膨張係数が必要で、室温での熱膨張係数の絶対値は $0.3 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以下（即ち $-0.3 \sim 0.3 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ ）であることが望ましい。ここで熱膨張係数におけるマイナスの数値は温度が上がると部材が縮むことを意味している。室温における狭い温度範囲においては、本発明の焼結体組成領域においてマイナスの熱膨張係数を有する焼結体も存在する。

焼結体の剛性（ヤング率）については、一定の空間内で精密な構造体として使用するためには、100GPa以上のヤング率を有する剛性が必要であり、最適には120GPa以上であることが望ましい。ヤング率が100GPaより低くなると、部材の変形を抑えるためには構造体を肉厚かつ大型化しなくてはならなくなり、好ましくない。

また、焼結体が端面支持軸等の部分支持部材に使用される場合には、構造体として十分な精度を保つためには比剛性（ヤング率／比重）も高くなくてはならない。本発明においては $40\text{ GPa} \cdot \text{cm}^3/\text{g}$ 以上の比剛性が必要である。好ましくは $50\text{ GPa} \cdot \text{cm}^3/\text{g}$ 以上の比剛性

が必要である。

本発明の焼結体は、化学組成の主成分を  $MgO : 8.0 \sim 17.2$  質量%、 $Al_2O_3 : 22.0 \sim 38.0$  質量%、 $SiO_2 : 49.5 \sim 65.0$  質量%とし、これによって焼結体の結晶相を主にコーディエライト質の結晶相とし、室温における熱膨張係数の絶対値、弾性率（ヤング率）、比剛性（ヤング率／比重）を本発明範囲内の値とすることができる。 $Li_2O$  は必須成分ではないが、 $Li_2O$  を含有することによって焼結性が向上し、また黒色化を促進する。

$MgO$ 、 $Al_2O_3$ 、 $SiO_2$  の化学組成については、焼結体の結晶相を主にコーディエライト質の結晶相とするために上記組成範囲とする。 $MgO$  や  $Al_2O_3$  組成が多くなるとスピネル、ムライト、フォルステライト等の熱膨張係数が高い結晶相が多くなり、焼結体全体の熱膨張係数が  $0.6 \times 10^{-6} / ^\circ C$  を超えてしまう。また、 $MgO$  や  $Al_2O_3$  が少なすぎるとコーディエライト質の結晶相が少なくなってしまう。 $SiO_2$  が多くなると弾性率の低下を招き、少ないとスピネル、ムライト、フォルステライト等の高熱膨張係数の結晶が多くなる。

本発明の焼結体は、 $MgO$ 、 $Al_2O_3$ 、 $SiO_2$  に加え、 $Li_2O$  を添加することによって焼結性を向上させることができ、その結果、緻密な焼結体を得られやすくなり、また焼結体中の反応（物質移動）を比較的低温から活性化することにより、黒色化がより低温から始まり、最終的に得られる焼結体がより黒色化するという効果を得ることができる。ただし、 $Li_2O$  の添加量が  $2.5$  質量%を超えると弾性率の低下が著しいので好ましくない。また、 $Li_2O$  の添加効果を得るためには  $0.1$  質量%以上を添加することが好ましい。更に、 $Li_2O$  の添加量を  $0.2 \sim 1.0$  質量%とすることにより、熱膨張率の絶対値が  $0.1 \times 10^{-6} / ^\circ C$  以下という熱膨張率が非常に低い焼結体を得ることもできる。

本発明において、良好な低熱膨張係数と剛性を得るためには、焼結体中のコーディエライト質の結晶相は全体の80体積%以上、最適には90体積%以上であることが好ましい。本発明におけるコーディエライト質の結晶相とは、純粋なコーディエライト結晶に加え、X線回折により  
5 コーディエライトの回折ピークを持つがLiや遷移元素等の固溶により格子定数が変化した結晶相をも含む結晶相を意味する。

本発明の焼結体の結晶相としては、コーディエライト質結晶相単相でもよく、また $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系結晶相（ $\beta$ -スポージューメン、ユークリプタイト、ベタライト）を含んでも良い。これら結晶  
10 相以外の結晶相は低熱膨張率を得る観点からは含まないほうが望ましいが、含有量が5質量%以下であれば大きな影響はない。

本発明の焼結体を製造するための焼結方法のうち、焼成雰囲気及び焼成温度については既に述べたとおりである。

更に焼結方法としては、ホットプレス法、HIP(Hot Isostatic Press)法、ガス圧焼結法、常圧焼結法のうちから選んで適用することがで  
15 きる。ホットプレス法、HIP法、ガス圧焼結法は、低融点物質の発泡を抑えてより高い温度で焼結できる点において優れており、常圧焼結法では焼結できない組成範囲においても焼結体を得ることができる。経済的には常圧焼結法が最も優れており、複雑で大型の部材にも適用できる。  
20 このように、焼結方法は用途により使い分けることができる。

また、HIP法やホットプレス法ではポアレス材料（鏡面材料）を得ることができるため、反射鏡用材料、あるいは気孔へのゴミ付着を嫌う  
25 チェック用部材、搬送用ハンド部材の製造のために適用することができる。

本発明の焼結体は、その用途が精密用途であるため、寸法や幾何精度の経時変化やアウターガス発生があってはならず、そのため緻密な焼結

体であることが要求される。そのためには見掛け気孔率は2%以下、より好ましくは0.2%以下であることが必要である。本発明の剛性を確保するためにも見掛け気孔率を2%以下にすることが必要である。今までに述べた本発明の焼結体の製造方法を採用することにより、見掛け気孔率を上記本発明範囲内とすることができる。

本発明の焼結体を製造するための原料粉末として以下の材料を使用することができる。

MgO源としては電融コーディエライト、合成コーディエライト、タルク、マグネシア、水酸化マグネシウム、炭酸マグネシウム、マグネシアスピネルが、SiO<sub>2</sub>源としてはシリカが、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>源としてはアルミナが、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・SiO<sub>2</sub>複合源としてはカオリン、ムライトが使用できる。

電融コーディエライト、合成コーディエライトはSiO<sub>2</sub>・Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>源としても、マグネシアスピネルはAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>源としても、タルクはSiO<sub>2</sub>源としても機能する。

MgO源の原料としては、焼結体の全MgO成分の70質量%以上を電融コーディエライト、合成コーディエライト、タルクから供給することが好適である。これらの原料の占める比率を全MgO成分の70質量%以上とすることにより、黒色化の程度がより向上するからである。このような現象が起こる原因は明確にはなっていないが、焼結中期から終期にかけての焼結体中の結晶相の違いが影響しているものと考えられる。

また、大型形状や複雑形状品の焼成歩留まり向上の点においても、電融コーディエライト、合成コーディエライト、タルクの原料を使用することが好適である。

Li<sub>2</sub>O源としては炭酸リチウム、酸化リチウム、β-スポージュ



メン、ユークリプタイト、ベタライト粉末等が使用できる。大型形状や複雑形状品の焼結性を向上させる点からは $\beta$ -スポージュールメン、ユークリプタイト、ベタライト粉末が原料粉末としては特に好適である。

遷移元素源としては、遷移元素の酸化物、水酸化物、硝酸塩、炭酸塩、  
5 あるいはこれらの金属粉が使用できる。

#### (実施例)

次に、本発明の実施例（No. 1～16）を比較例（No. 17～23）と共に説明する。

10 原料粉末としては、マグネシア（平均粒径 $0.2\mu\text{m}$ ）、タルク（平均粒径 $5\mu\text{m}$ ）、電融コーディエライト（平均粒径 $3\mu\text{m}$ ）、合成コーディエライト（平均粒径 $2.5\mu\text{m}$ ）、水酸化マグネシウム（平均粒径 $0.5\mu\text{m}$ ）、炭酸マグネシウム（平均粒径 $1\mu\text{m}$ ）、炭酸リチウム（平均粒径 $2\mu\text{m}$ ）、酸化リチウム（平均粒径 $1\mu\text{m}$ ）、 $\beta$ -スポージュールメン（平均粒径 $5\mu\text{m}$ ）、ユークリプタイト（平均粒径 $5\mu\text{m}$ ）、  
15 ベタライト（平均粒径 $4\mu\text{m}$ ）、シリカ（溶融シリカ 平均粒径 $0.7\mu\text{m}$ ）、アルミナ（平均粒径 $0.3\mu\text{m}$ ）、カオリン（平均粒径 $2.5\mu\text{m}$ ）、ムライト（平均粒径 $1\mu\text{m}$ ）を使用した。なお、合成コーディエライトとしては、マグネシア、シリカ、アルミナ粉末をコーディエライト結晶の理論組成（ $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ ）にて混合し、  
20  $1420^\circ\text{C}$ で10時間反応させてコーディエライト化した顆粒を粉砕して使用した。

遷移元素源の原料としては、それぞれの遷移元素の酸化物、水酸化物、硝酸塩、炭酸塩あるいは金属粉を用いた。

第1表

No.	使用原料粉末	化学組成（質量％）						
		MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Li <sub>2</sub> O	X(*1)	Y(*2)	着色補助剤(*3)
1	タルク・ベタライト ムライト・シリカ	13.1	35.0	51.1	0.3	3.71	1.38	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0.3％ CoO 0.2％
2	電融コーデイエライト・シリカ ユークリアブタイト・ムライト	9.8	28.4	60.4	0.6	5.67	1.96	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0.6％ Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0.2％
3	タルク・βスポージューメン カオリン・アルミナ	10.6	36.2	52.4	0.1	4.87	1.43	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0.7％
4	電融コーデイエライト・シリカ ベタライト・アルミナ	12.6	32.3	54.5	0.4	4.07	1.59	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> 0.2％
5	タルク・カオリン・アルミナ 炭酸リチウム・シリカ	15.8	22.4	60.8	0.2	3.72	2.64	硝酸ニッケル 0.4％ Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0.3％
6	合成コーデイエライト・シリカ 水酸化リチウム・ムライト	9.8	29.5	57.5	2.0	4.23	1.41	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 1.0％ Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0.2％
7	タルク・βスポージューメン アルミナ・シリカ・マグネシア	11.5	33.4	54.2	0.7	4.23	1.46	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0.2％
8	電融コーデイエライト・シリカ ベタライト・アルミナ	8.2	29.7	60.2	1.4	5.98	1.65	酸化銅 0.3％ 炭酸マンガソ 0.2％

実施例

\*1  $X = (\text{SiO}_2 - 8 \times \text{Li}_2\text{O}) / \text{MgO}$  (質量比)\*2  $Y = (\text{SiO}_2 - 8 \times \text{Li}_2\text{O}) / \text{Al}_2\text{O}_3$  (質量比)

\*3 着色補助剤は酸化物換算の質量%である

第1表 (続き)

No.	使用原料粉末	化学組成（質量％）						
		MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Li <sub>2</sub> O	X(*1)	Y(*2)	着色補助剤(*3)
9	電融コーデイエライト・シリカ ユークリアタイト・ムライト	11.3	30.3	57.9	0.2	4.98	1.86	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0.3%
10	タルク・ベタライト・シリカ 水酸化マグネシウム・アルミナ	13.0	33.4	51.7	0.4	3.73	1.45	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 1.0% CoO 0.5%
11	電融コーデイエライト・シリカ βスボージュール・アルミナ	12.3	33.0	53.7	0.6	3.98	1.48	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0.4%
12	タルク・マグネシア 炭酸リチウム・シリカ・カオリン	13.8	24.2	60.2	0.8	3.90	2.22	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0.7% Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0.3%
13	電融コーデイエライト・シリカ 酸化リチウム・アルミナ	15.2	32.0	51.9	0.1	3.36	1.60	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0.8%
14	タルク・βスボージュール アルミナ・シリカ	9.9	30.1	58.4	1.0	5.09	1.67	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0.3% 酸化ニオブ 0.3%
15	合成コーデイエライト・シリカ βスボージュール・アルミナ	8.5	28.9	60.4	1.2	5.98	1.76	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> 1.0%
16	電融コーデイエライト・シリカ アルミナ・水酸化マグネシウム	10.7	34.5	54.3	0.0	5.07	1.57	Fe 0.2% Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0.3%

実施例

\*1  $X = (\text{SiO}_2 - 8 \times \text{Li}_2\text{O}) / \text{MgO}$  (質量比)\*2  $Y = (\text{SiO}_2 - 8 \times \text{Li}_2\text{O}) / \text{Al}_2\text{O}_3$  (質量比)

\*3 着色補助剤は酸化物換算の質量%である

第1表 (続き)

No.	使用原料粉末	化学組成（質量％）						
		MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Li <sub>2</sub> O	X(*1)	Y(*2)	着色補助剤(*3)
17	タルク・アルミナ・シリカ βスポージューメン・ムライト	14.8	36.2	48.2	0.5	2.99	1.22	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0.3%
18	電融コーデイエライト・タルク シリカ・酸化リチウム・アルミナ	18.5	26.3	54.3	0.2	2.85	2.00	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0.7%
19	タルク・カオリン・シリカ 酸化リチウム・アルミナ	16.4	20.9	61.8	0.1	3.72	2.92	酸化銅 0.5% Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0.3%
20	電融コーデイエライト・シリカ 酸化リチウム・ムライト	12.5	34.8	52.3	0.4	3.93	1.41	なし
21	合成コーデイエライト・シリカ βスポージューメン・アルミナ	8.5	28.9	60.4	1.2	5.98	1.76	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 1.0%
22	タルク・ペタライト 炭酸リチウム・アルミナ	9.3	31.8	56.5	2.4	4.01	1.17	なし
23	タルク・カオリン βスポージューメン	5.7	30.6	58.4	5.3	2.81	0.52	なし

比較例

\*1  $X = (\text{SiO}_2 - 8 \times \text{Li}_2\text{O}) / \text{MgO}$  (質量比)\*2  $Y = (\text{SiO}_2 - 8 \times \text{Li}_2\text{O}) / \text{Al}_2\text{O}_3$  (質量比)

\*3 着色補助剤は酸化物換算の質量%である

第2表

No.	焼結法 焼結温度	雰囲気 ガス (*1)	室温熱膨 張係数 $10^{-6}/^{\circ}\text{C}$	見掛け 気孔率 %	ヤング率 GPa	比剛性 $\text{GPa} \cdot \text{cm}^3/\text{g}$	全反射率 %	コーデイエライト 質結晶相比率 %
1	ホットプレス 1420°C	アルゴン + 水素5%	0.14	0	141	52.2	9.8	100
2	ガス圧 1400°C	アルゴン	0.11	0	112	48.2	11.2	100
3	HIP 1375°C	アルゴン	0.21	0	157	58.8	9.2	96
4	常圧焼結 1370°C	アルゴン	0.01	0.1	134	54.2	11.8	100
5	ホットプレス 1420°C	アルゴン + 水素5%	0.35	0	121	51.5	14.5	91
6	ガス圧 1420°C	アルゴン	-0.09	0	120	46.5	15.2	96
7	常圧焼結 1390°C	アルゴン + 水素5%	0.14	0.2	129	50.6	12.2	100
8	ガス圧 1290°C	アルゴン	-0.18	0	108	48.0	15.2	97

実施例

\* 1 + 水素 5 % ; 雰囲気ガス中に水素ガス濃度が 5 体積 % となるように添加することである。

第2表 (続き)

No.	焼結法 焼結温度	雰囲気 ガス (*1)	室温熱膨 張係数 $10^{-6}/^{\circ}\text{C}$	見掛け 気孔率 %	ヤング率 GPa	比剛性 $\text{GPa} \cdot \text{cm}^3/\text{g}$	全反射率 %	コーデイエライ ト 質結晶相比率 %
9	常圧焼結 1385°C	ヘリウム	0.04	0.1	147	59.8	11.2	100
10	ホットプレス 1420°C	アルゴン + 水素5%	0.05	0	138	53.2	8.9	100
11	常圧焼結 1350°C	アルゴン	-0.01	0.1	128	54.4	10.9	100
12	ホットプレス 1320°C	アルゴン + 水素5%	0.28	0	118	49.8	9.7	97
13	ガス圧 1450°C	アルゴン	0.52	0	185	68.5	10.2	86
14	ホットプレス 1250°C	アルゴン	0.18	0	121	50.0	16.1	100
15	常圧焼結 1300°C	アルゴン + 水素5%	0.25	0.1	120	52.0	7.9	98
16	ホットプレス 1420°C	アルゴン + 水素5%	0.29	0	151	56.5	14.6	100

実施例

\* 1 + 水素 5 % ; 雰囲気ガス中に水素ガス濃度が 5 体積 % となるように添加することである。

第2表 (続き)

No.	焼結法 焼結温度	雰囲気 ガス (*1)	室温熱膨 張係数 $10^{-6}/^{\circ}\text{C}$	見掛け 気孔率 %	ヤング率 GPa	比剛性 $\text{GPa} \cdot \text{cm}^3/\text{g}$	全反射率 %	コーデイエライト 質結晶相比率 %
17	ホットプレス 1400°C	アルゴン + 水素5%	1.95	0	141	50.2	38.2	89
18	ガス圧 1450°C	アルゴン	1.42	0	145	55.0	19.3	76
19	常圧焼結 1300°C	アルゴン	0.98	0.4	82	40.0	18.5	72
20	常圧焼結 1390°C	アルゴン	0.15	0.1	117	46.6	29.7	97
21	常圧焼結 1180°C	アルゴン + 水素5%	0.42	5.1	72	36.2	43.5	54
22	常圧焼結 1370°C	空気	0.52	0.9	88	39.0	80.2	55
23	常圧焼結 1280°C	空気	0.60	2.8	65	32.0	74.6	46

比較例

\* 1 + 水素5% ; 雰囲気ガス中に水素ガス濃度が5体積%となるように添加することである。

第1表に示すように、実施例No. 1～16、比較例No. 17～23について、それぞれ上記原料粉末を用いて第1表に示す化学組成になるように調合し、樹脂バインダー3質量部を加え、水を溶媒としてアルミナポットミル中で24時間混合した。このスラリーを乾燥造粒し、静水圧1500 kg/cm<sup>2</sup> (147 MPa) の圧力で成形した。得られた成形体を空气中で500℃まで昇温して樹脂バインダーを脱脂した。

これら脱脂した成形体を、第2表に記載の焼結方法、焼結雰囲気、焼結温度にて焼結した。ホットプレス法においては面圧400 MPaにて、ガス圧焼結法ではガス圧50 kg/cm<sup>2</sup> (5 MPa) にて、HIP法では常圧焼結後に1500気圧、1300℃にて焼結を行なった。焼結時間は表中の温度にて常圧焼結、ガス圧焼結の場合は4時間、ホットプレス法、HIP法では1時間である。

得られた焼結体の室温における熱膨張係数、全反射率、見掛け気孔率、ヤング率、比剛性、コーディエライト質結晶相比率を測定した。結果を第2表に示す。全反射率はJIS K 7105に従って測定した。室温の熱膨張係数測定は、精密な測定が必要なため、低熱膨張ガラスの熱膨張係数測定のためのJIS R 3251 (二重光路マイケルソン型レーザ干渉方式) によって測定を行なった。見掛け気孔率はアルキメデス法により測定した。コーディエライト質結晶相比率はX線回折により測定し、純粋なコーディエライト結晶及びコーディエライトの回折ピークを持つがLiや遷移元素等の固溶等により格子定数が変化した結晶相をも含む結晶相をコーディエライト質結晶相として計上した。

No. 1～16が本発明の実施例であり、いずれも良好な成績を得ることができた。

No. 17～23が比較例である。

No. 17はSiO<sub>2</sub>組成が本発明の範囲から外れ、比率Xも本発明



の範囲から外れているため、熱膨張係数、全反射率が本発明の範囲外であった。

No. 18はMgO組成と比率Xが本発明の範囲から外れ、熱膨張数、全反射率とコーディエライト質結晶相比率が本発明の範囲外であった。

- 5 No. 19はAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>組成が本発明の範囲から外れ、熱膨張係数、ヤング率、全反射率、コーディエライト質結晶相比率が本発明の範囲外であった。

No. 20は遷移元素を添加していないため、全反射率が本発明の範囲外であった。

- 10 No. 21は焼結温度が本発明の下限以下であったため、見掛け気孔率、ヤング率、比剛性、全反射率、コーディエライト質結晶相比率が本発明の範囲外であった。

- No. 22は比率Yが本発明の範囲外であり、遷移元素を添加せず、焼結を空気中に行なっている。特開昭61-72679号公報に記載の方法を実施したものである。その結果、全反射率は大幅に本発明の範囲から外れ、ヤング率、比剛性、コーディエライト質結晶相比率も本発明の範囲外であった。
- 15

- No. 23はMgO、Li<sub>2</sub>O組成、比率X、Yが本発明の範囲から外れ、遷移元素を添加せず、焼結を空気中に行なっている。特開平10-53460号公報に記載の方法を実施したものである。その結果、全反射率は大幅に本発明の範囲から外れ、見掛け気孔率、ヤング率、比剛性、コーディエライト質結晶相比率も本発明の範囲外であった。
- 20

#### 産業上の利用可能性

- 25 本発明により、黒色の色調を持ち、室温で非常に低熱膨張かつ剛性及び比剛性の高い黒色低熱膨張セラミックス焼結体及びその製造方法を実

現することができた。これにより、最近の高集積半導体や微細化磁気ヘッド等の製造装置に必要な寸法精度と安定性を確保しつつ、レーザー光や紫外線を使用する装置において黒色色調を必要とする部材に要求される品質をはじめて実現することができた。

## 請 求 の 範 囲

1. 室温における熱膨張係数の絶対値が  $0.6 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$  以下、  
弾性率（ヤング率）が  $100 \text{ GPa}$  以上、比剛性（ヤング率／比重）が  
5  $40 \text{ GPa} \cdot \text{cm}^3 / \text{g}$  以上であり、その焼結体の色調が黒色であるこ  
とを特徴とする黒色低熱膨張高比剛性セラミックス焼結体。

2. 化学組成が  $\text{MgO} : 8.0 \sim 17.2$  質量％、 $\text{Al}_2\text{O}_3 : 2$   
2.0～38.0 質量％、 $\text{SiO}_2 : 49.5 \sim 65.0$  質量％、遷移  
元素の1種又は2種以上：酸化物換算で合計 0.1～2 質量％、 $\text{Li}_2$   
10  $\text{O} : 0 \sim 2.5$  質量％の範囲内にあり、化学組成の質量比が  $(\text{SiO}_2$   
－ $8 \times \text{Li}_2\text{O}) / \text{MgO} \geq 3.0$ 、 $(\text{SiO}_2 - 8 \times \text{Li}_2\text{O}) / \text{Al}_2\text{O}_3 \geq 1.2$  であることを特徴とする黒色低熱膨張高比剛性セラミッ  
クス焼結体。

3. 室温における熱膨張係数の絶対値が  $0.6 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$  以下、  
15 弾性率が  $100 \text{ GPa}$  以上、比剛性が  $40 \text{ GPa} \cdot \text{cm}^3 / \text{g}$  以上であ  
り、その焼結体の色調が黒色であることを特徴とする請求項2に記載の  
黒色低熱膨張高比剛性セラミックス焼結体。

4. 焼結体の全反射率が、光波長  $200 \sim 950 \text{ nm}$  の範囲におい  
て 17％以下であることを特徴とする請求項1乃至3のいずれか1項に  
20 記載の黒色低熱膨張高比剛性セラミックス焼結体。

5. 焼結体の見掛け気孔率が 2％以下であることを特徴とする請求  
項1乃至4のいずれか1項に記載の黒色低熱膨張高比剛性セラミックス  
焼結体。

6. 焼結体の結晶相の 80 体積％以上がコーディエライト質の結晶  
25 相であることを特徴とする請求項1乃至5のいずれか1項に記載の黒色  
低熱膨張高比剛性セラミックス焼結体。

7. 室温における熱膨張係数の絶対値が  $0.3 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$  以下であることを特徴とする請求項 1、3、4、5、6 のいずれか 1 項に記載の黒色低熱膨張高比剛性セラミックス焼結体。

8. 弾性率が  $120 \text{ GPa}$  以上、比剛性が  $50 \text{ GPa} \cdot \text{cm}^3 / \text{g}$  以上であることを特徴とする請求項 1、3、4、5、6、7 のいずれか 1 項に記載の黒色低熱膨張高比剛性セラミックス焼結体。

9. 化学組成の質量比が  $(\text{SiO}_2 - 8 \times \text{Li}_2\text{O}) / \text{MgO} \geq 3.65$ 、 $(\text{SiO}_2 - 8 \times \text{Li}_2\text{O}) / \text{Al}_2\text{O}_3 \geq 1.3$  であることを特徴とする請求項 2 乃至 8 のいずれか 1 項に記載の黒色低熱膨張高比剛性セラミックス焼結体。

10. 焼結体の焼結条件が、非酸化性ガス雰囲気中で  $1200 \sim 1500^\circ\text{C}$  の範囲で焼結することを特徴とする黒色低熱膨張高比剛性セラミックス焼結体の製造方法。

11. 焼結体の焼結条件が、非酸化性ガス雰囲気中で  $1200 \sim 1500^\circ\text{C}$  の範囲で焼結することを特徴とする請求項 1 乃至 9 のいずれか 1 項に記載の黒色低熱膨張高比剛性セラミックス焼結体の製造方法。

12. 非酸化性ガスが、アルゴン、ヘリウム、窒素、水素うちの 1 種又は 2 種以上のガスであることを特徴とする請求項 10 または 11 に記載の黒色低熱膨張高比剛性セラミックス焼結体の製造方法。

13. 原料粉末として、コーディエライト質粉末、タルク、マグネシアスピネル、マグネシア、水酸化マグネシウム、炭酸マグネシウム、 $\text{Li}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  系粉末（ベタライト、スポージュメン、ユークリプタイト）、水酸化リチウム、炭酸リチウム、アルミナ粉末、シリカ粉末、カオリン粉末、ムライト粉末の 1 種又は 2 種以上を使用することを特徴とする請求項 10 乃至 12 のいずれか 1 項に記載の黒色低熱膨張高比剛性セラミックス焼結体の製造方法。

14. MgO源の原料として、MgO成分の70質量%以上を電融コーディエライト粉末、合成コーディエライト粉末、タルク粉末の1種又は2種以上により供給することを特徴とする請求項13に記載の黒色低熱膨張高比剛性セラミックス焼結体の製造方法。

- 5 15. 焼結方法が、ホットプレス法、HIP法、ガス圧焼結法、常圧焼結法のいずれかであることを特徴とする請求項10乃至14のいずれか1項に記載の黒色低熱膨張高比剛性セラミックス焼結体の製造方法。



f

2,

2

2

2

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/03566

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
Int.Cl.<sup>7</sup> C04B35/195

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.<sup>7</sup> C04B35/00, C04B35/16-22, C04B35/64

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2000
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2000	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2000

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PY PY	JP, 11-343168, A (Kyocera Corporation), 14 December, 1999 (14.12.99), Column 4; lines 30 to 31; [Table 1], [Table 2] Par. Nos. [0020] to [0025] & DE, 19849340, A1	1-9 10-15
A	JP, 63-210060, A (SHINKO ELECTRIC INDUSTRIES CO., LTD.), 31 August, 1988 (31.08.88), Claim 3; page 2; upper right column; lines 18 to 20 (Family: none)	1-15
A	JP, 57-38371, A (Agency of Industrial Science and Technology), 03 March, 1982 (03.03.82), Claims (Family: none)	1-15

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not  
considered to be of particular relevance"E" earlier document but published on or after the international filing  
date"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is  
cited to establish the publication date of another citation or other  
special reason (as specified)"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other  
means"P" document published prior to the international filing date but later  
than the priority date claimed"T" later document published after the international filing date or  
priority date and not in conflict with the application but cited to  
understand the principle or theory underlying the invention"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be  
considered novel or cannot be considered to involve an inventive  
step when the document is taken alone"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be  
considered to involve an inventive step when the document is  
combined with one or more other such documents, such  
combination being obvious to a person skilled in the art

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
22 August, 2000 (22.08.00)Date of mailing of the international search report  
05 September, 2000 (05.09.00)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.



1

2

3

4

5



## 国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP00/03566

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C04B35/195

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C04B35/00, C04B35/16~22, C04B35/64

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2000年

日本国登録実用新案公報 1994-2000年

日本国実用新案登録公報 1996-2000年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
PY PY	JP, 11-343168, A (京セラ株式会社) 14. 12月. 1999 (14. 12. 99), 第4欄, 第30~31行, 【表1】, 【表2】 【0020】 ~ 【0025】 &DE, 19849340, A1	1-9 10-15
A	JP, 63-210060, A (新光電気工業株式会社) 31. 8月. 1988 (31. 08. 88), 特許請求の範囲第3項, 第2頁, 右上欄, 第18~20行 (ファミリーなし)	1-15
A	JP, 57-38371, A (工業技術院長) 3. 3月. 1982 (03. 03. 82), 特許請求 の範囲 (ファミリーなし)	1-15

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

22. 08. 00

国際調査報告の発送日

05.09.00

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

三崎 仁

4T

8928

電話番号 03-3581-1101 内線 3416



1  
2  
3

4  
5  
6